

## Estudio termodinámico de la lixiviación de plomo reciclado con citrato de sodio.

## Thermodynamic study of the leaching of recycled lead with sodium citrate.

Lina Constanza Villa <sup>a</sup>  
Wilmer Saldarriaga Agudelo <sup>b</sup>  
Néstor Ricardo Rojas <sup>c\*</sup>

Fecha de Recepción: 6 - abr. - 2017.

Fecha de Aceptación: 18 - abr. - 2018.

### Resumen.

Las baterías de plomo representan el 60% de las baterías de almacenamiento de energía eléctrica del mundo. Cerca del 50% del consumo de plomo a nivel mundial proviene de materiales reciclados y re-utilizados. Actualmente, los métodos pirometalúrgicos representan más del 90% de la tecnología para recuperación de plomo; sin embargo, estos procesos son criticados debido a la emisión de dióxido de azufre por la descomposición de sulfato de plomo a temperaturas elevadas, además de las emisiones de partículas. La recuperación de plomo mediante el reciclaje de baterías por procesos hidrometalúrgicos ha sido investigada como una alternativa a los procesos pirometalúrgicos. En el presente trabajo se realizó un análisis termodinámico de la lixiviación de plomo con citrato de sodio. El análisis termodinámico se basó en el estudio de tres diagramas de estabilidad construidos con el software Medusa®. Se realizaron pruebas de lixiviación que permitieron conocer el sistema, corroborar el análisis termodinámico realizado y estudiar el comportamiento del sistema. Los resultados obtenidos muestran que es posible extraer 100% de plomo con una concentración de agente lixivante de 0.25 M, relación sólido líquido 1:1 y 25 °C.

**Palabra clave:** citrato de sodio, hidrometalurgia del plomo, reciclaje de materiales, termodinámica.

<sup>a</sup> Maestría en Ingeniería- Materiales y Procesos. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín

<sup>b</sup> Doctorado en ciencias químicas - Universidad del Valle. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín

<sup>c</sup> Doctorado en ciencia y tecnología de los materiales. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín

\* Autor de Correspondencia: [nrojasr@unal.edu.co](mailto:nrojasr@unal.edu.co)

## Abstract

Lead batteries represent 60% of the world's electric storage batteries. Nearly 50% of lead consumption worldwide comes from recycled and reused materials. Currently, pyrometallurgical methods represent more than 90% of the technology for lead recovery; However, these processes are criticized due to the emission of sulfur dioxide due to the decomposition of lead sulphate at elevated temperatures, in addition to the emission of particles. The recovery of lead by the recycling of batteries by hydrometallurgical processes has been investigated as an alternative to pyrometallurgical processes. In the present work, a thermodynamic analysis of lead leaching with sodium citrate was carried out. The thermodynamic analysis was based on the study of three stability diagrams constructed with Medusa® software. Leaching tests were carried out that allowed knowing the system, corroborating the thermodynamic analysis carried out and studying the behavior of the system. The results obtained show that it is possible to extract 100% lead with a concentration of leaching agent of 0.25 M, liquid solid ratio 1:1 and 25 °C.

**Keywords:** lead hydrometallurgy, material recycling, sodium citrate, thermodynamics.

## INTRODUCCIÓN

Las baterías de plomo representan alrededor del 60% de las pilas que se venden en el mundo entero. Alrededor del 50% del consumo de plomo a nivel mundial se deriva de materiales reciclados y reutilizados. La recuperación de plomo a partir de residuos industriales tiene como una de las ventajas el menor consumo de energía, pues utiliza sólo entre 35% y 40% de la energía que se utilizaría para producir plomo a partir de menas minerales [1].

El método más empleado en la industria de reciclaje de plomo utiliza procesos pirometalúrgicos, los cuales representan más del 90% de la tecnología de recuperación de este metal. Dichos métodos, aunque son rápidos también son potencialmente contaminantes, debido principalmente a la emisión de dióxido de azufre al descomponer el sulfato de plomo y a la emisión de material particulado [2], lo cual influye directamente en el deterioro de la capa de ozono y es crítico en la generación de la lluvia ácida, acarreando problemas para el medio ambiente y la salud humana [1]. Debido a lo anterior surge la idea de desarrollar una alternativa técnica que mitigue estos impactos ambientales.

En las últimas décadas, para reducir la contaminación secundaria de los vapores y polvo causados por el proceso de recuperación de plomo vía pirometalúrgica, se han propuesto métodos de recuperación de este metal tales como procesos hidrometalúrgicos [3]; sin embargo se debe pro-

fundizar en la investigación de estos últimos procesos debido a que presentan problemas básicos como la desulfuración ineficiente en una solución acuosa y la baja solubilidad de los compuestos de plomo en disolventes orgánicos [2].

Dentro del diseño de un proceso hidrometalúrgico para plomo se debe tener en cuenta las condiciones apropiadas para la desulfuración, lixiviación y precipitación del plomo y/o posibles compuestos de este, lo cual es esencial para la eficacia del proceso. Las investigaciones en el tema han encontrado varias ventajas en comparación con los procesos tradicionales, como la no emisión de gases de dióxido de azufre y material particulado de plomo, además, menor consumo de energía y recuperación de plomo ultrafino [4].

En este artículo se desarrolló un análisis termodinámico del agente lixivante citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [5, 6]; para la extracción de plomo obtenido de baterías de automóvil recicladas. El trabajo se llevó a cabo mediante el uso de técnicas mecánicas para el procesamiento de materiales, en conjunto de procesos químicos implementados en la hidrometalurgia. Mediante estos resultados se espera aportar conocimiento para aprovechamiento de la industria del reciclaje de metales en nuestro país.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se recolectaron baterías para automóvil y con base en un análisis comercial se eligió dentro de

las marcas que más de comercializan en nuestro país. Se dispuso del ácido sulfúrico que contenía la batería, el cual fue neutralizado con carbonato de sodio. Posteriormente se extrajeron las celdas internas de la batería para secarlas a temperatura ambiente. Se tomaron 50 g de cada uno de los electrodos, en total 100 g como muestra inicial. La muestra fue tratada mecánicamente a través de un pulverizador Braun Direct Driven Pulverizer UD32, con una velocidad de 400 rpm. Esto permitió una reducción de tamaño homogéneo, sin embargo, para lograr el tamaño de partícula deseado se procedió a macerar el material para luego cuartearlo, obteniendo un tamaño de partícula pasante malla N°200 (75 micras) con un tamiz de la serie ASTM-E-11. Para conocer el contenido de plomo en las diferentes etapas de la investigación, se empleó un espectrómetro de absorción atómica Varian Spectra AA 220FS. Para la digestión ácida de la muestra inicial se preparó una solución de 100 ml (agua regia) manteniendo una relación 1:3 de ácido nítrico a ácido clorhídrico (25 ml HNO<sub>3</sub> y 75 ml HCl). En la solución se disolvieron 0.121 g de muestra inicial ya preparada y tamizada. Se procedió a agitar la solución a una velocidad de 300 rpm a una temperatura de 350°C hasta obtener una reducción del volumen de la solución de 50 ml. Paso siguiente fue el enfriamiento de la solución solo con agitación para luego filtrar al vacío y aforar en un matraz a 100 ml adicionando agua desionizada. La caracterización morfológica y química del material de trabajo se realizó con un equipo Phenom Pro X de la marca Phenom World, el cual integra una espectrografía de energía dispersa (EDS) que permite identificar los elementos y la composición química de la muestra. Para determinar las fases predominantes en la muestra y la composición química del material sólido de baterías de plomo-ácido se utilizó el D8 Advance, equipo de Difracción de rayos X. El análisis termodinámico se logró mediante el software Medusa®. De acuerdo con la caracterización realizada al material, se establecieron las siguientes condiciones en el programa [5], 0.04 M de plomo (Pb<sup>2+</sup>), 0.01 M del ion sulfato, 1 M

de concentración para el agente lixivante y temperatura ambiente (25°C). La elección del citrato de sodio como agente lixivante está basada en su bajo costo y bajo impacto ambiental.

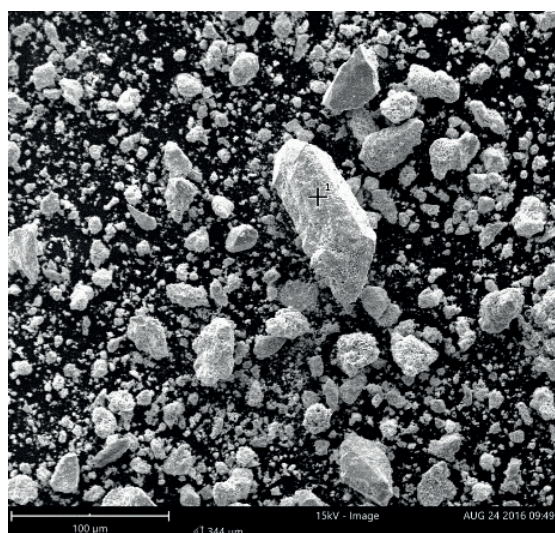
El agente lixivante acompleja al sulfato de plomo (PbSO<sub>4</sub>) y al óxido de plomo (PbO), en los cuales el plomo se encuentra como Pb<sup>2+</sup>. Las otras especies existentes como dióxido de plomo (PbO<sub>2</sub>) y plomo metálico Pb<sup>0</sup> no se acomplejan con el agente lixivante, por lo cual es necesario adicionar primero un agente reductor el cual fue hidracina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) [7], que reduce el Pb<sup>+4</sup> del PbO<sub>2</sub> y lo lleva a Pb<sup>2+</sup> y finalmente un agente oxidante, peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), que oxida el Pb<sup>0</sup> llevándolo a un estado de oxidación Pb<sup>2+</sup>, para así formar complejos con el citrato de sodio.

Por último, se realizaron pruebas de lixiviación que permitieron conocer el sistema, corroborar el análisis termodinámico realizado y estudiar el comportamiento del sistema. Las condiciones de trabajo establecidas fueron las siguientes: relación sólido líquido 1:1; 10:1 y 30:1; concentración del agente lixivante: 0.25 M; 0.5 M y 1 M; pH = 7; volumen de solución 0.1 L; temperatura 25 °C; agitación 300 rpm; tiempo de lixiviación 3 horas, agente reductor – oxidante N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

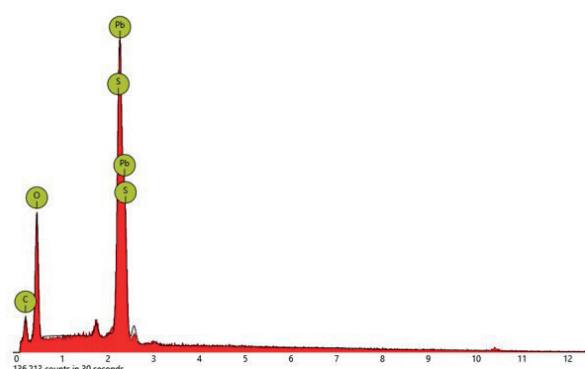
## ANÁLISIS DE RESULTADOS

Con base en la digestión ácida realizada y el resultado de la espectrofotometría de absorción atómica, se encontró que el contenido de plomo en la batería analizada es de 85.6%, por lo tanto, la concentración de metal en 1 g de muestra de trabajo es de 0.04 M Pb (ver cálculos en Anexo 1).

El análisis por microscopia electrónica de barrido (SEM) mostró que el tamaño de las partículas del material de trabajo es inferior a 75 µm, como se observa en la Figura 1, y que este material está compuesto por sulfatos y óxidos de plomo, con base en los elementos encontrados por EDS en la muestra y que se observan en la Figura 2.

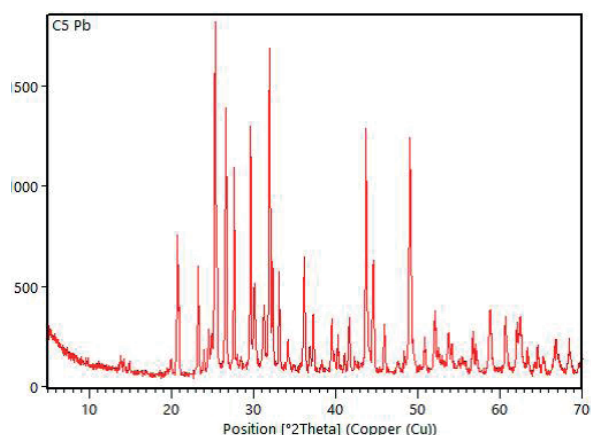


**Figura 1.** Imagen SEM de la muestra de trabajo



**Figura 2.** Análisis micrográfico por EDS de la muestra de trabajo

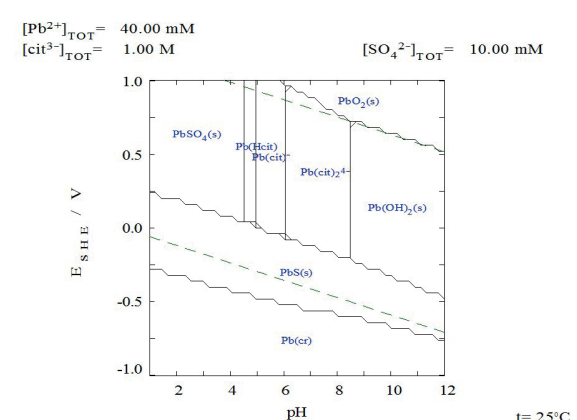
En el difractograma de rayos X (Fig. 3) se observó que la fase predominante es el sulfato de plomo ( $\text{PbSO}_4$ ) con una concentración aproximada del 50,9%; seguida del dióxido de plomo ( $\text{PbO}_2$ ) con una concentración aproximada del 36,4%; el plomo metálico (Pb) se encuentra en una concentración del 6,1% y finalmente el óxido de plomo ( $\text{PbO}$ ) se determinó a una concentración del 2,4%.



**Figura 3.** Difractograma de rayos X de la muestra

Para realizar el análisis termodinámico se construyeron tres diagramas: de Pourbaix para el sistema Pb - citrato - S -  $\text{H}_2\text{O}$ , de fracción de especies del sistema Pb- $\text{SO}_4$  - citrato de sodio y de solubilidad del plomo y el ion sulfato en presencia del citrato de sodio, los cuales se muestran a continuación.

En la Figura 4 se muestra el diagrama de Pourbaix del sistema Pb-Citrato-S- $\text{H}_2\text{O}$  a 25 ° C, en el cual se observa que dentro de la franja de estabilidad del agua y pH entre 5 y 8.5 el plomo forma dos clases de complejos solubles con citrato  $\text{Pb}(\text{cit})^-$  y  $\text{Pb}(\text{cit})_2^{4-}$ ; a valores de pH más bajos de 5 se determina la precipitación primero de un complejo Pb - citrato y luego del sulfato  $\text{PbSO}_4$ ; a pH mayor de 8.5 se establece la precipitación del hidróxido  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . Para todo el rango de trabajo de pH de puede obtener el sulfuro  $\text{PbS}$  a partir tanto de las especies solubles como de las insolubles con la variación del potencial eléctrico.

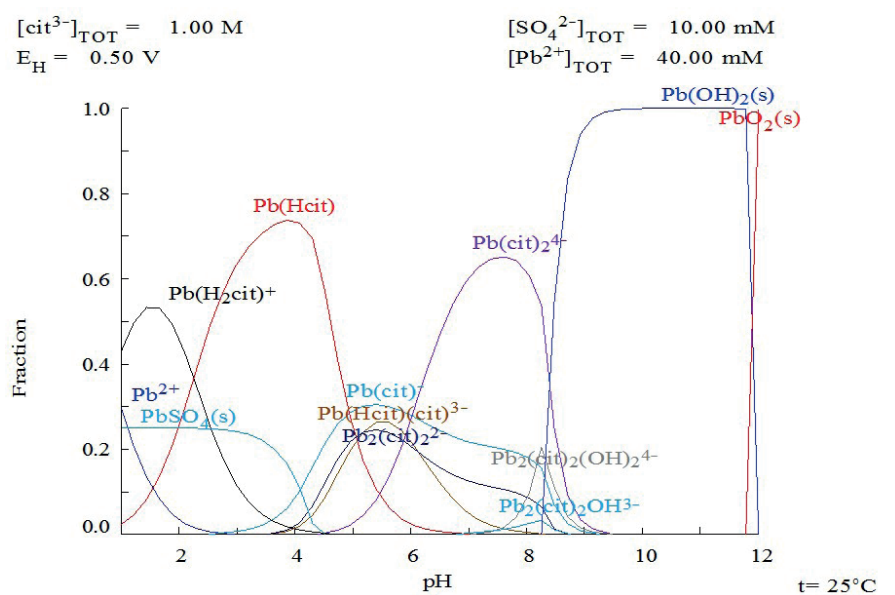


**Figura 4.** Diagrama de Pourbaix para el sistema Pb - citrato - S -  $\text{H}_2\text{O}$  en presencia de citrato de sodio. Software Medusa®.

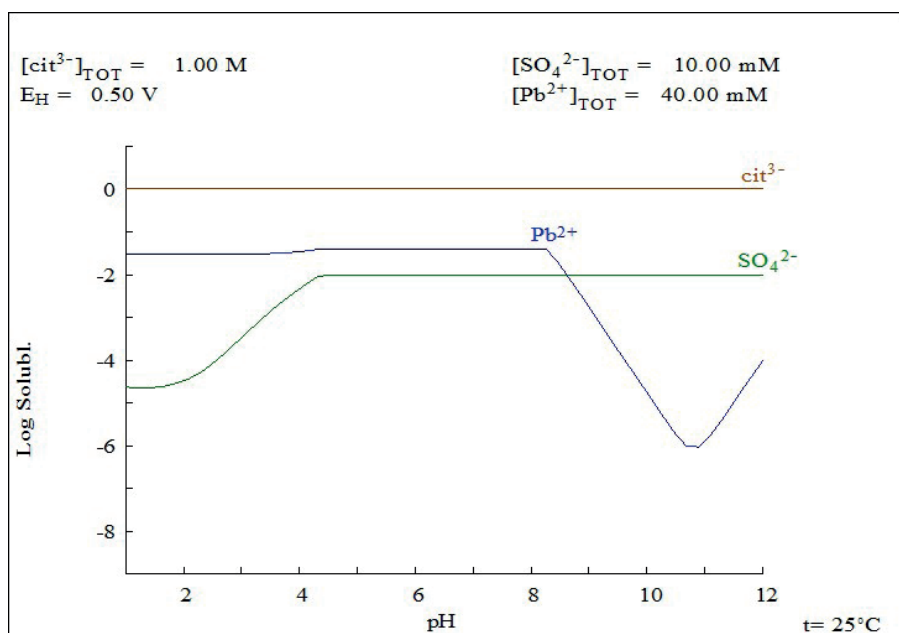
En la Figura 5 se observa el diagrama de fracción de especies; y con respecto a los dos complejos que se encuentran también en el diagrama de Pourbaix se determina una presencia relativa para el  $\text{Pb}(\text{cit})_2^{4-}$  – del 60% para un pH 7.5, mientras que para la especie  $\text{Pb}(\text{cit})$  – su presencia es de tan solo 30% a pH 5.5. Las otras especies que aparecen en solución se podrían obtener adicionando hidracina como agente reductor y oxidando con peróxido de hidrógeno, sin embargo, su presencia en el sistema sería menor a 30%. En el diagrama

solubilidad de la Figura 6 se observa que el Pb es soluble en citrato desde pH ácido hasta un pH 8, donde disminuye su presencia; mientras que el ion sulfato es soluble a pH básico hasta pH 5, pH a partir del cual disminuye su solubilidad.

Con base en los anteriores diagramas para un rango de pH de lixiviación entre 5 y 8 teóricamente se puede lixiviar plomo con citrato de sodio en presencia de azufre y obtener  $\text{Pb}(\text{cit})$  – y  $\text{Pb}(\text{cit})_2^{4-}$  – a temperatura de 25 °C.



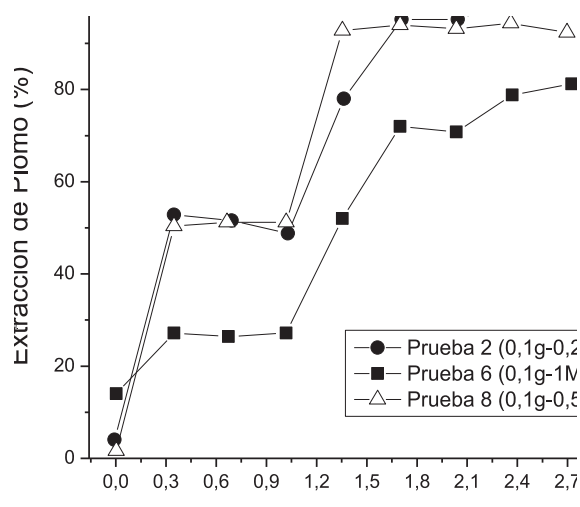
**Figura 5.** Diagrama de fracción de especies del sistema  $\text{Pb}^{2+}$  - en presencia de citrato de sodio. Software Medusa®.



**Figura 6.** Diagrama de solubilidad  $\text{Pb}^{2+}$  - en citrato de sodio. Software Medusa®.



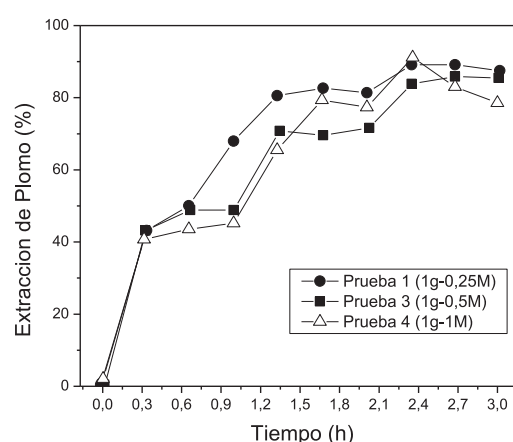
En las siguientes tres gráficas se muestran los resultados de las pruebas cinéticas de lixiviación con citrato de sodio. En la Figura 7 se observa que para una baja suspensión con relación sólido líquido 1:1 y una baja concentración de agente lixivante (0.25 M) se obtienen extracciones metálicas de 100% en 138 minutos de lixiviación. Cuando aumenta la concentración de agente lixivante la extracción disminuye a 80%, el cual industrialmente sigue siendo un valor atractivo. Los anteriores resultados indican que la actividad iónica es más alta a bajas concentraciones comparadas con las características de una solución con altas concentraciones, sin embargo, si domina el consumo de citrato de sodio en la reacción hidrolítica, la reacción compleja puede debilitarse o retardarse, lo que conduciría a un efecto inhibitor sobre el comportamiento del agente lixivante [8, 6].



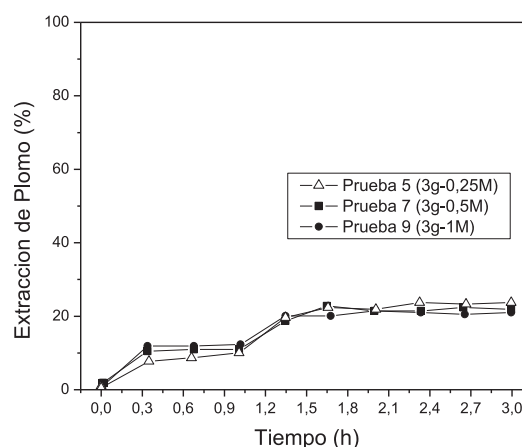
**Figura 7.** Cinética de extracción de plomo para una masa constante de 0.1 g en 0.1 L y concentración de citrato 0.25; 0,5 y 1 M.

En la Figura 8 se observa una disminución de extracción metálica y una menor influencia de la concentración de agente lixivante en el proceso hidrometalúrgico; la extracción más alta (90%) se obtuvo para una relación sólido líquido 10:1 a 0.25 y 0.5 M de citrato; mientras que para una concentración de citrato 1 M se obtuvo 85%. Se determina que para estas concentraciones de sólido no es muy relevante la concentración de agente lixivante. Por último, en la Figura 9 se observa la menor extracción de metal y ninguna influencia de la concentración de agente

lixivante. Todas las lixivaciones con la mayor relación sólido líquido 3:1, estuvieron entre 20 y 25% de extracción metálica, condiciones menos favorables industrialmente. Bajas extracciones metálicas a altas concentraciones de sólidos en suspensión pueden ser debida nuevamente a un efecto inhibitor sobre el comportamiento del agente lixivante; también puede jugar un papel el mecanismo controlante de la reacción, es posible que a bajas concentraciones de agente lixivante el proceso se controle por transferencia de masa, pero a altas concentraciones el mecanismo sea otro [9].



**Figura 8.** Cinética de extracción de plomo para una masa constante de 1 g en 0.1 L y concentración de citrato 0.25; 0,5 y 1 M.



**Figura 9.** Cinética de extracción de plomo para una masa constante de 3 g en 0.1 L y concentración de citrato 0.25; 0,5 y 1 M.

## CONCLUSIONES

Los diagramas de estabilidad analizados demuestran que es termodinámicamente posible lixiviar plomo con citrato de sodio para obtener  $\text{Pb}(\text{cit})^-$  y  $\text{Pb}(\text{cit})_2^{4-}$ , a pH entre 5 y 8 y temperatura de 25 °C. Los estudios cinéticos indican recuperaciones de 100 y 90 % para concentraciones de citrato de 0.25 y 0.5 M respectivamente, a 25 °C y una razón sólido líquido 1:1. Es técnicamente posible un proceso hidrometalúrgico como una alternativa real para el reciclaje de plomo a partir

de baterías de plomo-ácido gastadas, porque con este proceso no hay emisiones de dióxido de azufre ni emisiones de partículas al medio ambiente.

### Anexo 1. Determinación de la concentración de plomo en la muestra de trabajo

Digestión ácida de la muestra inicial: El resultado de la digestión realizada para determinar el contenido de plomo en la muestra fue de 85.6 ppm para 0.1 g de muestra de cabeza en 0.1 L de solución:

$$85.6 \text{ ppm} \times \frac{10 \text{ ml de solución}}{1 \text{ ml de muestra}} = 856 \text{ ppm totales de la digestión de 0.1 L}$$

$$856 \text{ mg/L} \times 0,1 \text{ L} = 85.6 \text{ mg Pb}$$

$$\text{Masa muestra} = 0.1 \text{ g} = 100 \text{ mg}$$

$$\% \text{ Pb} = \frac{\text{mg lectura digestión}}{\text{mg muestra}} \times 100\% = \frac{85.6 \text{ mg Pb}}{100 \text{ mg muestra}} \times 100\% = 85,6\% \text{ Pb}$$

El resultado de la espectrofotometría de absorción atómica muestra que, el contenido de plomo (Pb) de la batería analizada es de 85.6%.

De acuerdo a este resultado se determinó la concentración molar de plomo:

$$1 \text{ M Pb} = 207.2 \text{ g/L Pb}$$

$$856 \text{ mg Pb} \times \frac{1 \text{ g Pb}}{1000 \text{ mg Pb}} = 0.856 \text{ g Pb}$$

$$0.856 \text{ g Pb} \times \frac{1 \text{ mol Pb}}{207.2 \text{ g Pb}} = 4.13 \times 10^{-3} \text{ mol de Pb}$$

$$\text{Molaridad en 1 g de muestra} = \frac{4.13 \times 10^{-3} \text{ mol de Pb}}{0.1 \text{ L}} = 0.04 \text{ M Pb}$$

## AGRADECIMIENTOS.

A la convocatoria nacional jóvenes investigadores e innovadores 2015 COLCIENCIAS.

from recycled lead-acid batteries slag”, *J Hazard Mater*, vol. 172 (2-3), pp. 1677–1680, Jul. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.026>

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Smaniotto, A. Antunes, I. Filho, L. Venquiaruto, D. de Oliveira, A. Mossi, R. Dallago, “Qualitative lead extraction

- [2] M. Sonmez, & R. Kumar, “Leaching of waste battery paste components. Part 1: Lead citrate synthesis from  $\text{PbO}$  and  $\text{PbO}_2$ ”, *Hydrometallurgy*, vol. 95 (1-2), pp. 53–60, Jan. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.04.012>

- [3] J. Pan, C. Zhang, Y. Sun, Z. Wang, & Y. Yang, "A new process of lead recovery from waste lead-acid batteries by electrolysis of alkaline lead oxide solution". *Electrochem commun*, vol. 19, pp. 70–72, Jun. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.03.028>
- [4] X. Zhu, L. Li, X. Sun, D. Yang, L. Gao, J. Liu, J., ... J. Yang, J. "Preparation of basic lead oxide from spent lead acid battery paste via chemical conversion", *Hydrometallurgy*, vol. 117-118, pp. 24–31, April 2012. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.01.006>
- [5] I. Puigdomenech, MEDUSA, HYDRA and INPUT-SED-PREDOM. Stockholm, Sweden: Royal Institute of Technology. 2004. Retrieved from <https://sites.google.com/site/chemdiagr/>
- [6] D. He, C. Yang, Y. Wu, X. Liu, W. Xie and J. Yang, "PbSO<sub>4</sub> Leaching in Citric Acid/Sodium Citrate Solution and Subsequent Yielding Lead Citrate via Controlled Crystallization", *Minerals*, vol. 7, pp. 93-103, Jun. 2017, <https://doi.org/10.3390/min7060093>
- [7] R. Zárate-Gutiérrez, & G. Lapidus, "Anglesite (PbSO<sub>4</sub>) leaching in citrate solutions", *Hydrometallurgy*, vol. 144-145, pp. 124–128, April 2014, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.02.003>
- [8] O. Ajibola and B. Jimoh, "Agitation leaching recovery of lead and zinc from complex sulphide ore deposit using HF, HCL and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>", *Adv. Appl. Sci. Res.*, vol. 5(3), pp. 68-72, 2014, Disponible en: [www.imedpub.com/.../agitation-leaching-recovery-of-lead-and-zinc..](http://www.imedpub.com/.../agitation-leaching-recovery-of-lead-and-zinc..)
- [9] A. Seidel and Y. Zimmels, "Mechanism and kinetics of aluminum and iron leaching from coal fly ash by sulfuric acid", *Chem Eng Sci.*, vol. 5 (22), pp. 3835-3852, Nov. 1998, [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00201-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00201-2)